Ueber die

Schwefelverbindungen des Wolframs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

Ehrenfried Corleis
aus Horneburg in Hannover.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

Ueber die

Schwefelverbindungen des Wolframs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

eingereicht

von

Ehrenfried Corleis
aus Horneburg in Hannover.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München auf Veranlassung meines leider zu früh verstorbenen Lehrers, Herrn Dr. CLEMENS ZIMMERMANN, ausgeführt. Demselben bin ich für die vielfache liebenswürdige Unterstützung durch Rath und That zu grossem Danke verpflichtet.

Zu gleicher Zeit sei es mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor A. VON BAEYER, für das Interesse, welches er meinen, in seinem Laboratorium ausgeführten Studien schenkte, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0047

Berzelius[1]) stellte durch seine ausgedehnten Arbeiten „Ueber die Schwefelsalze“ als Erster die Existenztähigkeit von Salzen fest, welche „mit Schwefel als Amyhid,“ wie er sagt,[2]) „den bekannten Sauerstoffsalzen vollständig analog sind.“ Seine Absicht war vornehmlich die vollkommene Analogie in der Zusammensetzung zwischen den Schwefel- oder Sulfosalzen und den Sauerstoffsalzen der Elemente zu erweisen.

Bei der grossen Ausdehnung des Arbeitsgebietes, welches er durch diese Untersuchungen der chemischen Forschung erschloss, ferner bei der geringen Ausbildung guter analytischer Methoden zu seiner Zeit, mag es uns nicht Wunder nehmen, wenn manche seiner Angaben durch spätere Forschungen berichtigt, beziehungsweise ergänzt wurden.

Es geschah dieses im Besonderen durch die eingehenden Arbeiten von O. B. Kühn[3]) „Ueber die Sulfostannate,“ durch die Untersuchungen R. Schneider's,[4]) über die Schwefelverbindungen einer grösseren Anzahl von Schwermetallen, ferner durch die Arbeiten von L. F. Nilson[5])

1) Swenska Wetenskaps akademiens handslingar. 1821, 60. 1825, 232.

2) Arzberättesse 1826, 193.

3) Ann. Chem. Pharm. 84, 110.

4) Journ. pr. Chem. [I] 108, 16; [II] 2, 141; 3, 103; 7, 214; 8, 29; 9, 209; 11, 82.

5) Ofv. af. Vet. Ak. Forh. 1871, 303. Journ. pr. Chem. [II] 12, 295; 14, 145.

„Ueber die Schwefelverbindungen des Arsens“ und von G. Krüss[1]) „Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns.“

Was die Sulfoverbindungen des Wolframs anbetrifft, so wissen wir über dieselben bis jetzt noch sehr wenig. Scheibler,[2]) welcher vieles zur Kenntniss der wolframsauren Salze beigetragen hat, theilte allerdings im Jahre 1861 mit, dass er die Resultate von „Untersuchungen über die Verbindungen der Metawolframsäure mit organischen Basen, über Sulfowolframate, sowie über diejenigen Salze, welche aus der Einwirkung kaustischer oder kohlensaurer Alkalien auf Metawolframsäure hervorgehen“ zu veröffentlichen beabsichtige.

Es ist bis jetzt jedoch weder von ihm, noch von anderer Seite etwas Näheres, im Besonderen über die Sulfowolframate bekannt geworden. Auf die gütige Veranlassung des Herrn Dr. Clemens Zimmermann nahm ich deshalb die Untersuchungen über die Schwefelverbindungen des Wolframs wieder auf, über deren Resultate ich im Folgenden berichte. Es gelang sowohl eine Anzahl von Oxysulfowolframaten als auch von Sulfowolframaten zu erhalten und durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften die vollkommene Analogie dieser Verbindungen des Wolframs mit den Sulfoverbindungen des Molybdäns zu zeigen.

Als Ausgangsmaterial bediente ich mich bei diesen Untersuchungen des Acid. wolframicum puriss. des Handels. Dasselbe wurde in Ammoniak gelöst und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Eingiessen in concentrirte kochende Salzsäure Wolframsäurehydrat gefällt, welches sich am besten durch häufiges Dekantiren mit salzsäurehaltigem Wasser auswaschen lässt. Zur vollständigen Reinigung der Wolframsäure wurde diese Operation mehrmals wiederholt, und das

1) Ann. Chem. 225, 1.
2) Journ. pr. Chem. 83, 332.

Product bei ca. 90° C. getrocknet. Da das so erhaltene Wolframsäurehydrat sich nicht vollständig in Ammoniak löst, so wurde, um Ammoniumwolframatlösungen von bestimmtem Wolframgehalt zu erhalten, am zweckmässigsten in der Weise verfahren, dass das fein verriebene Wolframsäurehydrat allmälig unter Umrühren in Ammoniak eingetragen und der gelöste Theil desselben von dem unlöslichen Rückstand durch Dekantation getrennt wurde. Letzterer konnte durch heisses Wasser zur Lösung gebracht und dann mit dem anderen Theile der angewendeten Wolframsäure vereinigt werden, ohne dass eine Ausscheidung stattfand.

Sollten Kalium- oder Natriumwolframate zur Verwendung kommen, so wurden dieselben durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von gereinigter Wolframsäure und Kalium- resp. Natriumcarbonat stets frisch bereitet, da diese Wolframate durch den Kohlensäuregehalt der Luft leicht Zersetzung erleiden.

I. Quantitative Bestimmungsmethoden.

Den analytischen Methoden, welche bei der Ausführung dieser Arbeit zur Anwendung kamen, glaubte ich einen besonderen Abschnitt widmen zu sollen, da zur Bestimmung des Schwefels und des Wolframs erst neue Bestimmungsmethoden ausgearbeitet werden mussten, bevor auf eine nähere Untersuchung der Sulfosalze des Wolframs eingegangen werden konnte.

Die angewendete Bestimmungsmethode des Schwefels im Besonderen bietet zugleich ein bequemes und schnelles Mittel, den Schwefelgehalt von Sulfosalzen überhaupt, sowie den von löslichen Sulfiden mit Genauigkeit zu ermitteln.

Die einzigen, bis jetzt bekannten Analysen der Sulfowolframate stammen von Berzelius, welcher nur Wolfram- und Alkalibestimmungen, jedoch keine Schwefelbestimmungen ausführte.

Derselbe [1]) digerirte die Sulfowolframate bis zur beginnenden Zersetzung des Wolframtrisulfids mit Königswasser, filtrirte, wusch mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser aus und bestimmte hierauf durch Glühen des Wolframtrisulfids das Wolfram als Wolframsäure und das Alkali als Sulfat durch Eindampfen des Filtrates mit Schwefelsäure. Nach den von mir angestellten Versuchen enthielt bei dieser Be-

1) Pogg. Ann. 8, 272.

stimmungsweise das Alkalisulfat wegen der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des Wolframtrisulfids selbst in salzsäurehaltigem Wasser, stets erhebliche Mengen Wolframsäure, so dass ich von dieser Bestimmungsmethode abstand.

Das zuerst von Scheele angewendete Verfahren der Trennung der Wolframsäure von den Alkalien durch öfteres Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure hingegen schien mir, nach vorheriger Oxydation der Sulfowolframate mit Königswasser, zur Wolfram- und Alkalibestimmung geeignet. Ferner glaubte ich die Schwefelbestimmungen ausführen zu können, indem ich das Sulfosalz in alkalischer Lösung mit Bromwasser oxydirte und nach Entfernung der Wolframsäure durch Eindampfen mit Salzsäure die Schwefelsäure als Baryumsulfat fällte.

Da es bei diesen Bestimmungsmethoden zur vollständigen Entfernung der Wolframsäure durchaus nothwendig ist, dieselbe mindestens drei- bis viermal mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne zu bringen, und hierauf jedesmal einige Zeit auf 110° bis 120° zu erhitzen, so nahmen die Analysen so viel Zeit in Anspruch, dass die Ermittelung anderer Bestimmungsmethoden sehr wünschenswerth erschien.

Es war vor Allem eine zuverlässliche, rasch ausführbare Schwefelbestimmungsmethode erforderlich, denn der Schwefelgehalt giebt am besten über die Zusammensetzung der Sulfosalze des Wolframs Aufschluss. Es ist dieses aus einem Vergleich der Zusammensetzung des normalen Sulfosalzes: WS_4K_2 mit derjenigen verschiedener Oxysulfowolframate ersichtlich.

	WS_4K_2	WS_3OK_2	$WS_2O_2K_2$	WSO_3K_2
W =	47,15%	49,17%	51,37%	53,77%
S =	32,80%	25,65%	17,87%	9,35%
K =	20,04%	20,90%	21,83%	22,85%.

Da die Sulfowolframate durch Behandeln mit ge-

schlämmtem Quecksilberoxyd unter Bildung von Schwefelquecksilber in Wolframate übergeführt werden, so wurde versucht den Schwefel auf diese Weise vom Wolfram zu trennen, und nach der Oxydation des entstandenen Quecksilbersulfids den Schwefel als Baryumsulfat zu bestimmen. Dieser Versuch misslang jedoch, da das Wolframat durch Auswaschen nicht völlig aus dem Gemisch von Quecksilberoxyd und Quecksilbersulfid zu entfernen war.

Dagegen wurde in der Oxydation der Sulfosalzlösungen durch Jodlösung eine zuverlässige titrimetrische Bestimmungsmethode des Schwefels gefunden.

Fügt man Jodlösung zu der Lösung eines Sulfosalzes, so wird in demselben, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure, aller Schwefel durch Sauerstoff ersetzt; es scheidet sich hierbei Ersterer als Solcher ab.

Zur Ausführung der Schwefelbestimmung nach dieser Methode ist eine starke Verdünnung der Flüssigkeit durchaus nothwendig, ebenso ein Zusatz von primärem Alkalicarbonat, um die sich bildende Jodwasserstoffsäure zu neutralisiren.

Zur Controle dieser Methode wurden Schwefelbestimmungen in dem normalen Ammoniumsulfomolybdat, bereitet nach der von G. Krüss[1]) gegebenen Vorschrift vorgenommen. Es wurden die unten aufgeführten Mengen dieses Salzes in 1 bis 1½ Liter Wasser gelöst, dann eine Lösung von primärem kohlensauren Natron und Stärkelösung hinzugefügt, und hierauf unter stetem Umrühren tropfenweise $^1/_{10}$ normale Jodlösung hinzugethan, bis die blaue Färbung nicht mehr verschwand.

1) Ann. Chem. 225, 29.

	Angewandte Substanz	gefundener Schwefel	berechneter Schwefel	gefundene % Schwefel
1.	0,0842	0,04144	0,04144	49,22
2.	0,1931	0,09488	0,09506	49,14
3.	0,2056	0,10160	0,10122	49,42
4.	0,3721	0,18384	0,18318	49,40
5.	0,0966	0,04752	0,04758	49,18
6.	0,1297	0,06384	0,06385	49,22
7.	0,2008	0,09856	0,09885	49,08
8.	0,1920	0,09456	0,09452	49,25.

Durch Oxydation mit Bromwasser in alkalischer Lösung und Fällen mit Chlorbaryum, nach dem Ansäuren mit Salzsäure, wurden in demselben Salze gefunden

1. 49,21% S. 2. 49,17% S. Mittel: 49,19%.
Mittel aus obigen 8 Analysen: 49,24%,
berechnet: 49,23%.

Nach dieser titrimetrischen Bestimmungsmethode wurde in allen Oxysulfo- wie Sulfosalzen des Wolframs der Schwefelgehalt ermittelt.

Zur Wolfram- und Alkali-Bestimmung wurde versucht, ob sich die von Berzelius[1]) empfohlene Methode zur Trennung der Wolframsäure von den Alkalien mittelst Merkuronitrat auch für die Sulfo- resp. Oxysulfosalze direkt, ohne vorherige Oxydation derselben verwenden lasse. Eine Lösung von dem normalen Ammoniumsulfowolframat wurde mit einer frisch bereiteten Merkuronitratlösung im Ueberschuss versetzt und filtrirt; im Filtrat war kein Wolfram nachzuweisen.

Zu den Controlversuchen wurde normales Ammoniumsulfowolframat und Dioxysulfowolframat verwendet, deren

1) Berzelius' Jahresberichte, Jahrgang 21, 143.

Wolframgehalt durch Glühen an der Luft bestimmt war. Es wurde das resp. Salz in Wasser gelöst und mit einer, über Quecksilber und Quecksilberoxyd aufbewahrten, Merkuronitratlösung im geringen Ueberschuss versetzt; der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Wasser bei ca. 100° getrocknet, vom Filter getrennt, letzteres für sich am Platindraht verbrannt, Niederschlag und Filterasche in einem Platintiegel geglüht und das Wolfram als Wolframsäure zur Wägung gebracht.

Analytische Belege:

a) Ammoniumsulfowolframat.

	Angew. Substanz	gef. WO_3	berechnete WO_3	gef. % W
1.	0,2102	0,1401	0,14013	52,86%
2.	0,2871	0,1914	0,19140	52,87%
3.	0,2020	0,1342	0,13467	52,69%
4.	0,1859	0,1239	0,12393	52,86%
5.	0,1054	0,0701	0,07049	52,75%
6.	0,2219	0,1480	0,14793	52,90%.

Durch Glühen an der Luft wurden gefunden

1. 52,89% W. 2. 52,83% W. Mittel: 52,86%.

Mittel aus obigen sechs Versuchen: 52,82%,

berechnet: 52,87%.

b) Ammoniumdisulfowolframat.

	Angew. Substanz	gef. WO_3	berechnete WO_3	gef. % W
1.	0,1954	0,1431	0,14345	58,08%
2.	0,1701	0,1245	0,12488	58,05%
3.	0,2217	0,1629	0,16277	58,27%
4.	0,1364	0,1001	0,10014	58,20%
5.	0,1821	0,1334	0,13369	58,10%
6.	0,2704	0,1576	0,15745	58,28%.

Durch Glühen an der Luft wurden gefunden

1. 58,16%. 2. 58,24%. Mittel: 58,20% W.

Mittel aus obigen sechs Versuchen: 58,16% W.

berechnet: 58,23% W.

Um zu erproben, ob aus dem Niederschlage die fixen Alkalien durch Auswaschen gut zu entfernen sind, wurde bei den Versuchen 4, 5 und 6 vor der Fällung eine Lösung von salpetersaurem Kali hinzugefügt. Die gefundene Wolframsäure der je drei letzten Versuche zeigt jedoch an, dass kein Alkali zurückgehalten wird, weshalb nach obiger Methode der Wolframgehalt in den Salzen der fixen Alkalien mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde das Filtrat des Quecksilberniederschlages zur Entfernung des überschüssigen Quecksilbers mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, dann mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne gebracht, mit wenig Wasser aufgenommen und in einem Platintiegel eingeengt, geglüht, und das Alkali als Sulfat gewogen.

Bei der Bestimmung des Wolframs in den Ammoniumsulfowolframaten wurden die Salze einfach durch Glühen an der Luft in Wolframsäure übergeführt.

Das Ammoniak wurde nach der Destillation mit Natronlauge titrimetrisch mittelst $^1/_{10}$ normaler Salzsäure und $^1/_{10}$ normaler Kalilauge bestimmt.

Der Wassergehalt der Sulfosalze wurde nach Art der Elementaranalyse durch Glühen mit Bleichromat ermittelt.

Ferner wurde bei der Analyse des unten zu beschreibenden Wolframdisulfids die Methode zur Anwendung gebracht, deren sich W. E. Kay[1]) bei seinen Untersuchungen der Sulfide des Vanadins bediente. Dieselbe besteht darin, dass die Substanz im Sauerstoffstrom geglüht und das gebildete Schwefeldioxyd in Bromwasser aufgefangen und oxydirt wird.

1) Ann. Chem. 207, 51.

II. Oxysulfowolframate.

Von der Klasse der Oxysulfosalze, Verbindungen, welche den Uebergang von den Sauerstoff- zu den Schwefelsalzen bilden, kennen wir bis jetzt nur wenige Repräsentanten; so existiren nach L. F. Nilson zwei Oxysulfosalze des Arsens, ein Kaliumdisulfarseniat: $As_2S_2O_4K_2 + 2H_2O$ und ein Natriumtrisulfarseniat: $As_4S_6O_5Na_2 + 7H_2O$.

Ferner wurde von G. Krüss eine grössere Anzahl von Oxysulfomolybdaten dargestellt. So erhielt derselbe sowohl secundäre Salze, wie $MoO_2S_2(NH_4)_2$, $MoO_2S_2K_2$ und MoO_3SNa_2, als auch primäre Oxysulfosalze von der Verbindungsform $R_2Mo_2O_4S_3$; diese bilden die ersten Repräsentanten primärer Oxysulfosalze.

Bei der grossen Analogie, welche die Verbindungen des Wolframs mit denen des Molybdäns zeigen, stand es zu erwarten, dass sich auch vom Wolfram eine Anzahl von Oxysulfosalzen würde erhalten lassen. Die Oxysulfomolybdate wurden von G. Krüss zum grössten Theil entweder durch Eintragen mehrfach molybdänsaurer Salze in die concentrirte Lösung von Sulfhydraten oder, nach der von Cl. Zimmermann zur Synthese des sogen. Uranroths angewendeten Methode, nämlich der Einwirkung von Sulfhydraten auf die Lösung mehrfach molybdänsaurer Salze in der Wärme erhalten. In analoger Weise konnten keine Oxysulfowolframate dargestellt werden, da die Salze der Parawolframsäure

sowohl in Wasser, wie in den Alkalisulfhydraten schwer löslich sind.

Die normalen Disulfomolybdate erhielt G. Krüss ferner durch Behandeln der alkalischen Lösung molybdänsaurer Salze mit Schwefelwasserstoff. Es zeigte sich diese Methode auch zur Darstellung eines Disulfowolframates geeignet, während durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale Lösungen ein Mono- und ein Trisulfowolframat erhalten wurde.

Betreffs der Nomenklatur möchte ich hinzufügen, dass ich die Benennungen der Sulfosalze nach dem Schwefelgehalt derselben wählte, indem dieselben als Mono-, Di- oder Trisulfowolframate bezeichnet wurden, jenachdem sie 1, 2 oder 3 Atome Schwefel enthielten. Es ist dieses dieselbe Benennungsweise, wie sie von L. F. Nilson und G. Krüss bei den Oxysulfoverbindungen des Arsens resp. des Molybdäns gewählt wurde.

1. Kaliummonosulfowolframat.

Leitet man in eine sehr concentrirte Lösung des normalen Kaliumwolframats Schwefelwasserstoff, so entsteht bald eine geringe gelbe Trübung.

Wird beim Eintreten derselben das Einleiten von Schwefelwasserstoff unterbrochen, die Lösung filtrirt und im Vacuum eingeengt, so findet eine Abscheidung nahezu farbloser Krystallkrusten statt. Diese sind schwer von der Mutterlauge zu reinigen, da sie sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen. Ihre Lösung zersetzt sich schnell an der Luft, weshalb zur Reindarstellung dieser Krystalle folgendermassen verfahren werden muss.

Man leite in eine Lösung von 10 gr normalem wolframsauren Kalium in 5 cc Wasser einen mässigen Schwefelwasserstoffstrom bis ein geringer gelber Niederschlag entsteht, filtrire und mische mit dem 4 bis 5-fachen Volumen Alkohol.

In der Ruhe bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten und aus der unteren schweren wässerigen Schicht scheiden sich nach und nach warzenförmige Krystallbüschel ab, welche auf einem Filter gesammelt, rasch mittelst der Saugpumpe trocken gesogen und mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen werden. Sollte die Krystallausscheidung jedoch nach 1 bis 2 Stunden noch nicht begonnen haben, so ist ein Theil der alkoholischen Schicht abzugiessen und durch neues Ueberschichten mit absolutem Alkohol der Lösung noch mehr Wasser zu entziehen.

Verschiedene, gesondert dargestellte Proben, welche nach dem Abwaschen sofort in's Vacuum über Phosphorpentoxyd gebracht wurden, und zwar so lange, bis sie anfingen oberflächlich zu verwittern, gaben folgende Zahlen.

Es wurden gefunden in 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel	berechnet auf $WO_3SK_2 \cdot H_2O$
W	50,86	51,19	51,37	51,14	51,08
S	8,80	8,90	9,02	8,91	8,88
O	—	13,44	13,11	13,27	13,33
K	—	21,34	21,87	21,60	21,71
H_2O	—	5,13	4,63	4,88	5,00
		100,00	100,00	99,80	100,00.

Die Substanz zu Analyse I wurde durch Einengen im Vacuum, die zu den Analysen II und III durch Ausscheidung mittelst Alkohol erhalten.

Das Kaliummonosulfowolframat bildet nahezu farblose Krystalle, welche an feuchter Luft sofort zerfliessen. Die farblose wässerige Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure citronengelb gefärbt und nach einiger Zeit bläulichweiss gefällt. Eine Lösung des schwefelsauren Zinks bietet das beste Mittel um die Lösung des Monosulfowolframates

von denen der anderen Sulfowolframate zu unterscheiden. Es fällt aus Kaliummonosulfowolframat einen weissen Niederschlag, welcher zum Unterschiede von dem, aus Lösungen der reinen Wolframate gefällten Zinkwolframat in Salzsäure löslich ist.

2. Ammoniumdisulfowolframat.

Leitet man in eine concentrirte stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumwolframat Schwefelwasserstoff, so findet bald die Ausscheidung citronengelber prismatischer Krystalle von Ammoniumdisulfowolframat statt.

Dieses Salz wird am besten folgendermassen erhalten. Man löst 10 gr Wolframsäurehydrat in 40 cc Ammoniak von 0,90 spec. Gew. und 10 cc Wasser und leitet in die filtrirte Lösung einen mässigen Schwefelwasserstoffstrom. Sobald die Ausscheidung gelber Kryställchen beginnt, unterbricht man das Einleiten von Schwefelwasserstoff und überlässt die Flüssigkeit der Krystallisation. Man wäscht die erhaltenen Krystalle mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Aether und trocknet über Chlorcalcium oder Kaliumhydroxyd.

Das so erhaltene Präparat besteht meist aus kleinen prismatischen Krystallen. Aus denselben konnten durch Umkrystallisiren keine grössere Krystalle erhalten werden, da hierbei theilweise Zersetzung stattfand, denn die sich ausscheidenden Krystalle waren stets mit parawolframsaurem Ammoniak, welches durch Oxydation entstanden war, verunreinigt.

Um krystallographisch bestimmbares Material zu bekommen, liess ich die oben angegebene Lösung von Wolframsäurehydrat in Ammoniak längere Zeit mit Schwefelwasserstoff unter geringem Druck in Berührung, wodurch ich gut ausgebildete Krystalle bis zu 4 Millimeter Durchmesser erhalten konnte.

Die Analysen verschiedener, gesondert dargestellter Substanzen gaben folgende Resultate.

In 100 Theilen wurden gefunden:

	I	II	III	IV	V	Mittel	berechnet für $WO_2S_2(NH_4)_2$
W	58,25	58,26	58,31	58,25	58,17	58,25	58,23
S	20,20	20,13	20,22	20,21	20,18	20,19	20,25
NH_4	11,59	11,42	11,51	11,28	11,36	11,43	11,39
O	9,96	10,19	9,96	10,26	10,29	10,11	10,13
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,98	100,00.

Herr Dr. E. Kalkowsky, welcher die Güte hatte die Krystalle des Ammoniumdisulfowolframats zu messen, berichtet darüber Folgendes.

„Krystallsystem: asymmetrisch.

a : b : c approximativ = 0,7603 : 1 : 0,3392

α = ?, β = ?, γ approximativ = 87° 50′.

Beobachtete Formen: $\varkappa P'_{,}(110)$, $\varkappa'_{,}P(110)$ und $2'P'_{,}2$ (211). Habitus: kurz prismatische Formen mit oft gekrümmten und gebrochenen Flächen; geringe Abweichung von rhombischer Symmetrie.

Spaltbarkeit gleich gut und ziemlich vollkommen nach $\breve{P}' \infty$ (011) und nach $2'\breve{P}, \infty$ (021).

Bisweilen nach dem Brachypinakoid polysynthetisch verzwillingt. Die Ebene der optischen Axen ist nahezu parallel dem Makropinakoid.

Comparabel mit dem normalen Ammoniumsulfowolframat bleibt dieses Salz in Bezug auf die Länge der Axe a, auf die Lage der optischen Axenebene und den allgemeinen Habitus der Krystalle.“

Das Ammoniumdisulfowolframat zersetzt sich im feuchten Zustande leicht, vollständig trocken ist es dagegen sehr be-

ständig. Von Portion IV der Analysen wurde ein Theil in dünner Schicht auf einem Uhrglase ausgebreitet und locker mit einem grossen Becherglase überdeckt. Nach acht Tagen ergab eine Probe desselben einen Schwefelgehalt von 20,13%, nach drei Wochen wurden 58,32% W und 20,18% S gefunden, woraus sich ergiebt, dass das Salz weder hygroskopisch ist, noch dass dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zerfällt.

Berzelius theilt mit, dass er bei der Darstellung des normalen Ammoniumsulfowolframats aus der Mutterlauge gelbe Krystalle erhalten habe, welches er für ein Doppelsalz von Ammoniumsulfowolframat und wolframsaurem Ammoniak hält. Ich bin jedoch der Meinung, dass das betreffende Salz, worauf ich weiter unten im Abschnitt „normale Sulfowolframate" zurückkommen werde, normales Ammoniumsulfowolframat war.

3. Kaliumtrisulfowolframat.

Wie oben angegeben erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine sehr concentrirte Lösung des Kaliumwolframats Monosulfowolframat.

Wählt man dagegen eine weniger concentrirte Lösung und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff längere Zeit fort, so resultirt eine Flüssigkeit, welche Kaliumtrisulfowolframat enthält.

Behandelt man 10 gr wolframsaures Kali, welches in 10 cc Wasser gelöst wurde, 3 bis 4 Stunden mit Schwefelwasserstoff und engt im Vacuum ein, so findet eine Ausscheidung citronengelber quadratischer Krystalle von Kaliumtrisulfowolframat statt. Dasselbe Salz erhält man durch Versetzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung mit Alkohol. Fügt man wenig Alkohol hinzu, so scheiden sich sofort dünne quadratische Blättchen und nach einigem Stehen tafelförmige quadratische Krystalle ab. Auf Zusatz von mehr

Alkohol bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, und es scheiden sich aus der alkoholischen Flüssigkeit bald dünne quadratische Blättchen, aus der wässerigen Schicht dagegen nach einiger Zeit grössere Krystalle ab.

Von den zu folgenden Analysen verwendeten Substanzen wurde I durch Einengen im Vacuum, Substanz II und III aus der alkoholischen Schicht und IV aus der wässerigen Schicht erhalten.

Es wurden in 100 Theilen gefunden:

	I	II	III	IV	Mittel	berechnet auf $WOS_3K_2 \cdot H_2O$
W	47,15	46,84	46,65	46,62	46,81	46,91
S	24,79	24,39	23,97	24,40	24,39	24,48
O	—	—	4,72	4,12	4,42	4,08
K	—	20,34	19,74	20,13	20,07	19,94
H_2O	4,37	—	4,92	4,73	4,67	4,59.

Das Kaliumtrisulfowolframat krystallisirt mit einem Molekül H_2O in citronengelben quadratischen Tafeln. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, zerfliessen an feuchter, verwittern in trockner Luft und zersetzen sich leicht. Die Lösung derselben giebt mit Zinksulfatlösung einen citronengelben Niederschlag.

Berzelius berichtet, dass er bei der Darstellung des normalen Kaliumsulfowolframats oft ein citronengelbes Salz bekam, welches er für ein Doppelsalz des Kaliumsulfowolframats mit Kaliumwolframat, und zwar zu je einem Molekül hielt. Es ist mir nicht gelungen ein Kaliumdisulfowolframat zu erhalten; doch entspricht das eben beschriebene Kaliumtrisulfowolframat dem von Berzelius erhaltenen Disulfowolframat in seinen Eigenschaften vollständig; so krystallisiren beide in citronengelben, rechtwinklig vierseitigen Tafeln. Berzelius führt nur eine Analyse des Salzes auf, deren Zahlen ebensogut auf die Formel

des Trisulfowolframats wie auf diejenige des Disulfowolframats passen. Er fand beim Erhitzen des Salzes 4,5% H_2O, berechnet für $WOS_3K_2 \cdot H_2O$: 4,59% H_2O.

In 82,5 Theilen des wasserfreien Rückstandes fand er 52,5 Theile WO_3 und 40,5 Theile SO_4K_2 mit der Angabe, dass das SO_4K_2 etwas Wolframsäure enthalten habe.

Rechnet man diese Zahlen in Prozent auf Kalium und Wolfram um, so erhält man:

	berechnet auf	
	$WO_2S_2K_2$	WOS_3K_2
W = 50,47%	51,37%	49,17%
K = 22,01%	21,82%	20,90%.

Da beim Schmelzen des Salzes aber immer eine geringe Zersetzung stattfindet und in Folge dessen der Prozentgehalt an Kalium und Wolfram zu hoch gefunden werden musste, so sieht man, dass die Analyse von Berzelius mehr für die Annahme der Formel WOS_3K_2 als für $WO_2S_2K_2$ spricht. Hiernach lag wahrscheinlich Berzelius schon das Kaliumtrisulfowolframat und nicht das Kaliumdisulfowolframat vor.

III. Sulfowolframate.

1. Normales Ammoniumsulfowolframat.

Leitet man, wie oben angegeben, Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung von wolframsaurem Ammoniak, so findet bald eine Ausscheidung von Disulfosalz statt. Behandelt man jedoch eine verdünntere Lösung des betreffenden Salzes mehrere Stunden lang mit Schwefelwasserstoff, so geht die Substitution des Schwefels weiter, und es resultirt schliesslich ein normales Sulfowolframat: $WS_4(NH_4)_2$.

Zur Darstellung desselben verfährt man am besten folgendermassen.

Man löst 10 gr Wolframsäurehydrat in 100 cc Ammoniak vom spec. Gew. 0,94 und 20 cc Wasser, leitet 4 bis 5 Stunden Schwefelwasserstoff ein, filtrirt und überlässt die Flüssigkeit in einem ganz gefüllten und geschlossenem Gefäss der Krystallisation. Nach mehreren Stunden beginnt die Ausscheidung orangegelber Krystalle, welche nach circa 8 Tagen beendet ist. Die Krystalle werden abfiltrirt, zuerst mit wenig Schwefelwasserstoffwasser, dann mit Alkohol und wasserfreiem Aether gewaschen und im Vacuum über P_2O_5 getrocknet.

Sehr geeignet zur Darstellung dieses Salzes ist auch die Mutterlauge von dem Ammoniumdisulfowolframat, in welche man zu dem Ende 3 bis 4 Stunden Schwefelwasserstoff leitet, filtrirt und weiter wie oben behandelt.

Durch Zusatz von $^1/_3$ bis $^1/_2$ Volumen Alkohol wird die Krystallausscheidung beschleunigt.

Die zur Darstellung des normalen Ammoniumsulfowolframats gegebenen Vorschriften sind auf's Genaueste inne zu halten, da sonst kein reines Präparat erhalten wird. Ferner sind die Operationen des Auswaschens und Trocknens möglichst zu beschleunigen, da sich das Salz im feuchten Zustand ausserordentlich leicht zersetzt.

Die Analysen von vier, bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Proben gaben folgende Zahlen.

In 100 Theilen wurden gefunden:

	I	II	III	IV	Mittel	berechnet auf $WS_4(NH_4)_2$
W	52,96	52,85	52,78	52,87	52,86	52,87
S	36,74	36,84	36,77	36,60	36,74	36,78
NH_4	10,64	10,26	10,28	10,27	10,36	10,34
	100,34	99,95	99,83	99,74	99,96	99,99.

Herr Dr. H. Vater, welcher die Güte hatte die Krystalle dieses Salzes zu messen, theilt darüber Folgendes mit.

„Das normale Ammoniumsulfowolframat krystallisirt rhombisch:

$$a : b : c = 0{,}7783 : 1 : 0{,}5675.$$

Beobachtete Formen: $a = \infty \bar{P} \infty$ (100), $b = \infty \breve{P} \infty$ (010), $0 = P$ (111), $r = \breve{P} \infty$ (011); sehr selten und nur untergeordnet auftretend: $p = \infty P$ (110) und $q = \infty \breve{P} 2$ (120). Die Krystalle sind zum Theil tafelförmig nach dem Makropinakoid, zum Theil prismatisch nach der Verticalaxe, und fast sämmtlich scheinbar hemimorph. Da jedoch eine Krystallisation hemimorph nach der Brachydiagonale, eine andere nach der Makrodiagonale erschien, und an einigen Krystallen alle Flächen der Pyramide ausgebildet sind, so ist der hemimorphe Habitus nur eine Folge ungleichen Wachsthums.

	Beobachtet	Berechnet
$0 : 0 = (1\bar{1}1) : (111) =$	$49^0\ 16'$*	—
$0 : r = (111) : (011) =$	$32^0\ 23'$*	—
$r : r = (0\bar{1}1) : (011) =$	$59^0\ 13'$	$59^0\ 9'$
$a : p = (100) : (110) =$	$37^0\ 58^1/_2'$	$37^0\ 53^1/_2'$
$a : q = (100) : (120) =$	$57^0\ 14'$	$57^0\ 17'$.

Die Krystalle spalten vollkommen nach b (010), weniger vollkommen nach c (001).

Die Farbe derselben ist hellorangegelb, und sind die Krystalle durchscheinend und metallisch schillernd. a (100) ist Ebene der optischen Axen; die Verticalaxe ist erste Mittellinie.

Das Ammoniumsulfowolframat ist mit dem Ammoniumsulfomolybdat isomorph. Für letzteres fand Haushofer[1])

$$a : b : c = 0{,}7845 : 1 : 0{,}5692,$$

sowie dieselben Formen."

Das normale Ammoniumsulfowolframat ist im trocknen Zustande ziemlich beständig, an feuchter Luft zersetzt es sich dagegen leicht. Es löst sich leicht in Wasser, noch leichter löst es sich in Ammoniak und scheidet sich aus dieser Lösung durch Zusatz von etwas Alkohol wieder in gelben Kryställchen ab. Eine durch Alkohol aus ammoniakalischer Lösung abgeschiedene Probe enthielt 36,60% Schwefel,
für $WS_4(NH_4)_2$ berechnet: 36,78%.

Im Kohlensäurestrom stark geglüht liefert es Wolframdisulfid in porösen Pseudomorphosen nach Ammoniumsulfowolframat.

In einer Probe des so erhaltenen Wolframdisulfids wurden gefunden:

1) Zeitschr. für Kryst. u. Mineral. 8, 378

W = 73,56%	berechnet	74,19%
S = 25,42%		25,80%
98,98		99,99.

Dividirt man die erhaltenen Prozentzahlen durch die resp. Atomgewichte, so erhält man das Verhältniss des Wolframs zum Schwefel: 1 : 1,989.

Da sich bei der Analyse im Verbrennungsrohr ein geringer Anflug von Feuchtigkeit zeigte, so war zu vermuthen, dass das Präparat wegen seiner Porösität Feuchtigkeit aus der Luft aufnehme und aus diesem Grunde bei der Analyse etwas zu wenig Wolfram und Schwefel gefunden wurden.

Um dieses zu constatiren wurden 0,8188 gr frisch bereitetes Wolframdisulfid auf einem Uhrglase ausgebreitet und dem Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft ausgesetzt.

Das Uhrglas mit Substanz wog

anfänglich	3,5802 gr,
nach 16 Stunden	3,5903 „
nach 7 Tagen	3,6218 „
nach 14 Tagen	3,6635 „
Totalzunahme:	0,0833 = 10,17%.

0,4563 gr dieser Substanz wurden hierauf im trocknen Kohlensäurestrom geglüht, wobei etwas Wasser entwich und 0,4093 gr Wolframdisulfid zurückblieben, was einer Abnahme von 10,30% an Gewicht entspricht.

Das zu folgenden Analysen verwendete Material wurde aus fein verriebenem normalem Ammoniumsulfowolframat dargestellt und in einem Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt.

Es wurden gefunden in 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel	berechnet für WS_2
W	74,12	74,23	74,25	74,20	74,19
S	25,83	25,65	25,73	25,74	25,80
	99,95	99,88	99,98	99,94	99,99.

Nach den Angaben von Riche[1]) wird das Wolframdisulfid im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt, derselbe lieferte hierfür jedoch keine analytischen Belege; es war deshalb von Interesse das Verhalten des normalen Ammoniumsulfowolframats beim Glühen im Wasserstoffstrom zu untersuchen. Gepulvertes Ammoniumsulfowolframat wurde zunächst eine Stunde in einem Glasrohr im Verbrennungsofen im Wasserstoffstrom erhitzt und das erhaltene Präparat analysirt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 74,23% Wolfram und 25,47% Schwefel; es lag demnach Wolframdisulfid vor. Dieses wurde dann in einem Platinrohr mittelst des Gebläses so lange im Wasserstoffstrom erhitzt, bis keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr entwich, was erst nach circa siebenstündigem heftigem Glühen eintrat. Nach dieser Zeit war das Präparat zu Metall reducirt, denn Proben desselben ergaben 99,78% und 99,86% Wolfram und beim Erhitzen an der Luft kein Schwefeldioxyd.

Ueberschichtet man die Lösung des Ammoniumsulfowolframats mit einem Gemisch von Alkohol und Aether und versetzt hierauf mit Salzsäure, so wird kein Wolframtrisulfid gefällt, sondern die ätherische Lösung färbt sich nach dem Umschütteln tief braunroth, während die wässerige Schicht klar und farblos erscheint.

Da das Trisulfid des Wolframs bis dahin noch nicht rein dargestellt war, sondern dasselbe nach allen An-

1) Ann. Chem. Phys. [3] 50,5.

gaben stets Wolframsäure enthalten soll, so hoffte ich durch Verdampfen der filtrirten ätherischen Lösung im indifferenten Gase, resp. im Schwefelwasserstoffstrom, reines Wolframtrisulfid zu erhalten.

Eine im Kohlensäurestrom verdampfte und bei 100° getrocknete Probe enthielt 62,78% W und 16,44% S, zwei gesondert dargestellte Substanzen, erhalten aus der ätherischen Lösung durch Verdampfen und Trocknen im Schwefelwasserstoffstrom enthielten in 100 Theilen:

	I	II	berechnet für WS_3:
W	58,97	64,90	
S	23,71	20,69	34,28% S.
	82,68	85,59	

Es war auf diese Weise demnach weder Wolframtrisulfid, noch ein Präparat von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Es wurde hierauf versucht reines Wolframtrisulfid durch Fällen einer concentrirten Lösung des normalen Ammoniumsulfowolframats mittelst Salzsäure zu erhalten. Die Lösung des Sulfammonsalzes wurde in einer weithalsigen Stöpselflasche mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, dann die Flasche mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt und verschlossen. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde derselbe durch öfteres Dekantiren mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Eine Probe dieses Niederschlages wurde unter Zutritt der Luft filtrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen und bei 100° im Kohlensäurestrom getrocknet; eine andere Probe wurde im Kohlensäurestrom filtrirt und in demselben Gase bei 100° getrocknet.

In 100 Theilen wurden gefunden

von Probe I	65,90% W und 34,07% S,
von Probe II	65,62% W und 34,23% S,
berechnet für WS_3:	65,71% W und 34,28% S.

Es lässt sich somit reines Wolframtrisulfid aus dem normalen Sulfowolframat gewinnen, wenn man die oxydirende Einwirkung der Luft abhält. Das von Berzelius erhaltene Präparat war deshalb wohl wolframsäurehaltig, weil er kein reines Sulfowolframat zur Verwendung brachte; ausserdem giebt er selbst an, dass das von ihm dargestellte normale Ammoniumsulfowolframat beim Erhitzen etwas Wasser abgab.

Das Wolframtrisulfid stellt ein chokoladebraunes Pulver dar und ist eine ziemlich starke Sulfosäure, denn dasselbe löst sich in der Kälte unter Entwicklung von Kohlendioxyd in einer concentrirten Lösung von primärem Alkalicarbonat.

Versuche, aus dem Wolframtrisulfid durch Behandeln desselben mit Aetzalkalien oder Sulfhydraten der Alkalien Oxysulfo- oder Sulfowolframate zu erhalten, schlugen fehl; es wurden stets dunkelbraune Lösungen, aus denen keine Krystalle gewonnen werden konnten, erhalten.

Von Interesse ist es ferner vielleicht die Gründe kennen zu lernen, welche Berzelius zu einigen falschen Beobachtungen über die Sulfowolframate führten. Derselbe erhielt nämlich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von wolframsaurem Ammoniak hellrothe Krystalle, während er aus der Mutterlauge gelbe Krystalle gewann. Die Ersteren hielt Berzelius für das normale Ammoniumsulfowolframat, die Letzteren für ein Doppelsalz des Sulfowolframats mit wolframsaurem Ammoniak; von keinem der beiden Salze führt er jedoch Analysen auf.

Als ich bei meinen ersten Versuchen das sogen. reine Wolframsäurehydrat des Handels in starkem Ammoniak löste und in die Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff leitete, schieden sich nach einiger Zeit rothe Krystalle ab, während die Mutterlauge später gelbe Krystalle absetzte; ich fand in beiden Salzen dieselbe Menge Wolfram. Ferner gelang es mir nicht, bei Verarbeitung des, wie oben angegeben, ge-

reinigten Wolframsäurehydrats die rothen Krystalle wieder zu bekommen, es schied sich in diesem Falle stets nur ein orangegelbes Salz aus. Hieraus folgte, dass sich das rothe Salz nur dann bildet, wenn die angewendete Wolframsäure nicht rein ist.

In der Vermuthung, dass der verunreinigende Stoff ein dem Wolfram nahe verwandter Körper sei, versetzte ich eine Lösung des gereinigten Wolframsäurehydrats in Ammoniak mit einer sehr geringen Menge von molybdänsaurem Ammoniak und leitete einige Stunden Schwefelwasserstoff ein. Am folgenden Tage hatten sich schöne rubinrothe Krystalle ausgeschieden, während sich späterhin viel heller gefärbte Krystalle absetzten.

Um zu prüfen, ob das käufliche Wolframsäurehydrat wirklich Spuren von Molybdänsäure enthalte, wurde die von C. D. Braun [1]) angewendete Methode zur Erkennung geringer Mengen von Molybdänsäure benützt. Es wurde das Wolframsäurehydrat längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, die salzsaure Flüssigkeit dekantirt und mittelst Natriumamalgam reducirt, hierauf mit einer Schwefelcyankaliumlösung versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether, welcher hellrosa gefärbt war, wurde abgehoben und mit Phosphorsäure geschüttelt, wodurch die ätherische Lösung nicht entfärbt wurde, ein Beweis, dass die Färbung nicht von Eisen, sondern von Molybdän herrührte. Ebenso konnte in den, aus dem käuflichen Wolframsäurehydrat dargestellten, rothen Krystallen des Ammoniumsulfowolframats Molybdän nachgewiesen werden, hingegen gab das gelbe Salz die Molybdänreaction nicht.

Hieraus geht hervor, dass die beiden Sulfowolframate, welche Berzelius als verschiedene Salze betrachtete, identisch sind. Das Eine war ganz reines normales Ammonium-

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 36.

sulfowolframat, das Andere war Ammoniumsulfowolframat mit etwas Ammoniumsulfomolybdat in isomorpher Mischung.

2. Normales Kaliumsulfowolframat.

Durch Sättigen einer weniger concentrirten Lösung des neutralen wolframsauren Kaliums mit Schwefelwasserstoff und Einengen der Flüssigkeit im Vacuum erhielt Berzelius das normale Kaliumsulfowolframat in blassrothen vierseitigen Prismen. Da sich die Lösung aber leicht zersetzt, so ist das Salz schwer rein zu erhalten, ausserdem bekommt man stets nur eine sehr geringe Ausbeute.

Leichter erhält man obiges Salz durch Umsetzung aus dem normalen Ammoniumsulfowolframat, zu welchem Zwecke man dieses in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat löst, einige Zeit erwärmt und filtrirt. Bei sehr concentrirten Lösungen scheidet sich das Kaliumsulfowolframat schon beim Erkalten aus. Ist dieses jedoch nicht der Fall, so versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Alkohol, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht. Diesen löst man dann durch gelindes Erwärmen so weit als möglich und filtrirt. Es scheidet sich beim Erkalten dann das Kaliumsalz: WS_4K_2 aus; aus der Mutterlauge kann durch abermaligen Zusatz von Alkohol u. s. w. eine fernere Krystallisation erhalten werden.

Das Kaliumsulfowolframat enthält aber noch eine geringe Menge Ammoniumsulfowolframat in isomorpher Mischung, von welchem es durch Umkrystallisiren aus einer concentrirten Kaliumsulfhydratlösung vollständig befreit werden kann.

Kocht man Ammoniumsulfowolframat mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat so lange, bis kein Ammoniak mehr entweicht, so erhält man aus der Lösung kein normales Kaliumsulfowolframat, sondern es scheidet sich,

auch bei einem erheblichen Ueberschuss an Base, parawolframsaures Kalium aus.

In 100 Theilen folgender, gesondert dargestellter Proben, wurden gefunden:

	I	II	III	Mittel	berechnet auf WS_4K_2
W	47,21	47,35	46,98	47,18	47,16
S	32,89	32,67	32,73	32,76	32,80
K	19,84	20,36	19,87	20,02	20,04
	99,94	100,38	99,58	99,96	100,00.

Das Kaliumsulfowolframat ist in Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt wasserfrei im rhombischen System.

Herr Dr. Kalkowsky berichtet darüber Folgendes.

„Krystallform: rhombisch, isomorph mit dem Ammoniumsulfowolframat

$$a : b : c = 0{,}7495 : 1 : 0{,}5665.$$

Habitus: prismatisch nadelförmig nach der Vertikalaxe.

Vorherrschende Formen sind die beiden Pinakoide $\infty P \infty$ (100) und $\infty \breve{P} \infty$ (010) und das Brachydoma $\breve{P} \infty$ (011); meist nur mit vereinzelten Flächen treten auf die Pyramide P (111) und die beiden Prismen ∞P (110) und $\infty \breve{P} 2$ (120).

Nach $\infty \breve{P} \infty$ (010) spalten die Krystalle nicht besonders gut; das Makropinakoid ist Ebene der optischen Axen."

3. Normales Natriumsulfowolframat.

Berzelius erwähnt, dass das normale Natriumsulfowolframat äusserst schwer krystallisire, er scheint von demselben keine grössere Menge erhalten zu haben, da er keine Analyse von diesem Salze aufführt.

Das schwere Krystallisationsvermögen sowie die leichte Zerfliesslichkeit des Natriumsulfowolframats stimmt mit den

gleichen Eigenschaften der Natriumsalze anderer Sulfometallsäuren überein.

Es gelang mir nicht durch Einengen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung des Natriumwolframats normales Natriumsulfowolframat zu erhalten. Hingegen durch Umsetzung des Ammoniumsulfowolframats mittelst einer concentrirten Lösung von Natriumsulfhydrat bekam ich leicht an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche jedoch immer mehr oder weniger Ammoniumsulfowolframat in isomorpher Mischung enthielten. Von Letzterem konnten dieselben auch durch Umkrystallisiren aus Natriumsulfhydrat nicht vollständig befreit werden.

Zwei Proben, von denen I einmal, II zweimal aus Natriumsulfhydrat umkrystallisirt worden waren, gaben folgende Zahlen.

In 100 Theilen gefunden:

	I	II	Mittel	berechnet für WS_4Na_2
W	51,57	51,43	51,50	51,40
S	36,16	35,97	36,07	35,75
Na	11,23	11,98	11,61	12,85
	98,96	99,38	99,18	100,00.

Die Krystalle des normalen Natriumsulfowolframats zeigen ähnliche Formen wie die Krystalle des entsprechenden Kaliumsalzes, dieselben können jedoch wegen ihrer leichten Zerfliesslichkeit nicht gemessen werden.

Zur leichten Unterscheidung der normalen Sulfowolframate von den Oxysulfowolframaten dienen folgende Reactionen.

Ueberschichtet man die Lösung eines Sulfowolframats mit einem Gemisch aus Alkohol und Aether und fügt Salzsäure hinzu, so wird die ätherische Lösung dunkelbraun gefärbt, während die wässerige Schicht klar und farblos erscheint. Oxysulfowolframate zeigen bei gleicher Behandlung ebenfalls eine mehr oder weniger intensiv gefärbte ätherische Lösung, während in der wässerigen Schicht eine milchige Trübung eintritt.

Zur Unterscheidung der oben beschriebenen Salze untereinander, bedient man sich zweckmässig einer Zinksulfatlösung. Durch diese werden die normalen Sulfowolframatlösungen nicht getrübt; in der Lösung des Trisulfowolframats tritt sehr bald eine citronengelbe Trübung ein und nach kurzer Zeit entsteht ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher sich mit rothbrauner Farbe in Salzsäure löst. In dieser Lösung entsteht jedoch sehr bald eine dunkel graublaue Fällung.

Die Lösung des Disulfowolframats wird durch Zinksulfatlösung sofort hellgelb gefällt, auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit wieder klar, doch scheidet sich bald wieder ein schmutzig blauer Niederschlag ab.

Monosulfowolframatlösungen geben mit Zinksulfat sofort einen weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag. In der salzsauren Lösung desselben entsteht jedoch nach einiger Zeit eine weisse Fällung, die bald einen Stich in's Bläuliche erhält.

Wie aus den obigen Untersuchungen hervorgeht, scheint die Bildung der Sulfowolframsäuren zum Theil abhängig von der Basis zu sein, da sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumwolframat Mono- und Trisulfowolframat bilden, während bei Anwendung von Ammoniumsalz das Disulfowolframat und das normale Sulfowolframat entstehen.

Es verhält sich also auch in dieser Beziehung das Wolfram vollständig analog dem Molybdän, welches nach den Untersuchungen von G. Krüss bei Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf molybdänsaures Salz Monosulfomolybdat, bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat dagegen disulfomolybdänsaures Salz bildet.